

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-290926

(43)Date of publication of application : 18.10.1994

---

(51)Int.Cl.

H01F 1/34  
C01G 49/00  
C04B 35/38

---

(21)Application number : 05-074302

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 31.03.1993

(72)Inventor : SASAKI NORIMASA  
ITO KAORU  
OHASHI WATARU

---

## (54) MN-ZN FERRITE MAGNETIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide Mn-Zn ferrite magnetic material which is burned at a low temperature, high in density, small in evaporation of Zn, and low in power loss, wherein the magnetic material is used for a transformer or an inductor of a switching power supply.

CONSTITUTION: Mn-Zn ferrite magnetic material powder is mainly composed of 10 to 87wt.% of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10 to 50wt.% of MnO, and 3 to 40wt.% of ZnO, and 0.005 to 0.100wt.% of SiO<sub>2</sub>, 0.010 to 0.500wt.% of CaO, 0.010 to 0.500wt.% of TiO, 0.005 to 0.100wt.% of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and 0.005 to 0.100wt.% of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> are added to Mn-Zn ferrite magnetic material powder at the same time, and the mixture of powders is burned at a temperature range of 800 to 1200°C into a burned body 4. 8g/cm<sup>3</sup> or above in burning density, whereby a low-loss Mn-Zn ferrite remarkably lessened in burning cost can be obtained.

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1]As the main ingredients, by weight %, MnO:10-50% and ZnO:3-40%, have the presentation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :10 to 87%\*\*, and as a trace element,  $\text{SiO}_2$ : 0.005-0.100%, CaO : 0.010 to 0.500%,  $\text{TiO}_2$ : 0.010-0.500%,  $\text{V}_2\text{O}_5$ :0.005-0.100%, A Mn-Zn ferrite magnetic material which is characterized by composition difference of ZnO in the surface and an inside being 0.5 or less % of the weight as for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :density more than <sup>3</sup> of 4.8g/cm which contained 0.005 to 0.100% simultaneously.

[Claim 2]. Made said principal component composition into  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :71.5\*\*2%MnO:22.5\*\*2%ZnO:6.0\*\*2% by weight %. More than density 4.8 g/cm<sup>3</sup> 520 or more mT of saturation magnetic flux densities, 170 or less mT of residual magnetic flux densities, magnetic flux density 200mT, the low-loss Mn-Zn ferrite magnetic material according to claim 1 whose loss value in below 300 kW/m<sup>3</sup>, magnetic flux density 50mT, and frequency of 500 kHz a loss value in frequency of 100 kHz is below 70 kW/m<sup>3</sup>.

[Claim 3]By weight %, MnO:10-50%, ZnO:3-40%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :10-87%, To Mn-Zn [ \*\* and others ] ferrite precursor powder,  $\text{SiO}_2$ :0.005-0.100%, CaO : 0.010 to 0.500%,  $\text{TiO}_2$ :0.010-0.500%, By adding  $\text{V}_2\text{O}_5$ :0.005-0.100% and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :0.005-0.100% simultaneously as an additive, with calcination temperature of 800-1200

\*\* . Composition difference of ZnO in the surface and an inside of more than density 4.8 g/cm<sup>3</sup> is a manufacturing method of 0.5 or less % of the weight of a Mn-Zn ferrite magnetic material.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the low-loss Mn-Zn ferrite magnetic material used as core materials, such as a transformer and an inductor, and its process.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, the small weight saving of switching power supply is progressing with the miniaturization of electronic equipment. Development of the low-loss Mn-Zn ferrite magnetic material currently used as core materials, such as a transformer and an inductor, serves as the backdrop. As a low-loss Mn-Zn ferrite magnetic material, JP,3-163803,A, JP,3-141621,A, JP,3-248403,A, and JP,4-69905,A . JP,3-223119,A, JP,3-254103,A, and JP,2-30660,A . JP,2-54901,A JP,2-54902,A JP,2-122603,A, JP,2-124724,A, JP,2-183501,A, JP,2-153501,A, JP,1-143307,A, JP,1-259509,A, and JP,64-79016,A . JP,63-62206,A It is indicated in many gazettes, such as JP,63-255903,A, JP,63-260883,A, and JP,63-14406,A.

[0003]By JP,3-141612,A, saturation magnetic flux density  $B_s$  / residual magnetic flux density  $B_r$  of a B-H loop 3.0 or more. [ especially ] The loss at the frequency of 100 kHz, magnetic flux density 200mT, and the temperature of 100 \*\* is acquired for the transformer material for RF generators below  $450 \text{ kW/m}^3$  by independent addition of niobium oxide. On the other hand, it is clear that it is necessary to reduce not only the 100-kHz conventional loss but the loss by 500 kHz in view of the fact that the switching frequency has shifted to the high frequency of 100 to 500 kHz as a tendency of the latest switching power supply. That is, the low-loss Mn-Zn ferrite magnetic material in such a wide frequency range needs to be developed.

[0004]By the way, in the process of the present typical Mn-Zn ferrite, weighing is carried out to the composition ratio that the magnetic properties which suited for the purpose of iron oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  which is a raw material first, manganese oxide  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , and the zinc oxide ZnO are acquired, and wet blending is carried out with a ball mill. Next, the obtained slurry is dried and temporary quenching is carried out at 800 \*\* - 1100 \*\*. After carrying out wet milling with a ball mill again, binders, such as poly vinyl alcohol, are added and corned, it fills up and presses in a metallic mold, and a required-shaped Plastic solid is acquired.

[0005]Now, in the Prior art, this Plastic solid has been calcinated in the high temperature requirement (1250 \*\* - 1350 \*\*), controlling the oxygen density of atmosphere. However, since consumption of a heat-resistant furnace material is intense because of such high calcination temperature and the amount of energy for

maintaining the temperature of a furnace at an elevated temperature is also huge, the actual condition is that cost is high inevitably. Zn evaporates during calcination that calcination temperature is an elevated temperature from the surface of a ferrite core, the presentation of a surface layer changes, and degradation of magnetic properties -- high magnetic permeability is not obtained -- is caused.

[0006] In order to lower such high calcination cost, In JP,63-222018,A, the trial which lowers calcination temperature to 1150 \*\* with the additive of CaO, SiO<sub>2</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SnO<sub>2</sub>, CuO, Na<sub>2</sub>O, and Ag<sub>2</sub>O is made. Calcination at not less than 1100 \*\* the temperature below 1250 \*\* is described by JP,3-268404,A.

[0007] In order to prevent degradation of the magnetic properties by evaporation of Zn, the method of using the case of the same presentation as a baking body, or calcinating the Plastic solid of a zinc oxide simultaneously is stated to JP,3-41708,A.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] There is a technical problem of this invention in providing a low-loss Mn-Zn ferrite magnetic material with a low residual magnetic flux density with large saturation magnetic flux density with a small loss in - with a frequency domain of 100 kHz 500 kHz. It makes it possible simultaneously to obtain high sintered density also in calcination of 1200 \*\* or less, and is in providing the method of obtaining the low-loss Mn-Zn ferrite magnetic material which was excellent in magnetic properties with little evaporation of Zn by low temperature baking.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention solves an aforementioned problem and the gist, (1) As the main ingredients, by weight %, MnO:10-50% and ZnO:3-40%, have the presentation of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:10 to 87%\*\*, and as a trace element, SiO<sub>2</sub>: 0.005-0.100%, CaO : 0.010 to 0.500%, TiO<sub>2</sub>: 0.010-0.500%, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.005-0.100%, A Mn-Zn ferrite magnetic material which is characterized by composition difference of ZnO in the surface and an inside being 0.5 or less % of the weight as for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:density more than <sup>3</sup> of 4.8g/cm which contained 0.005 to 0.100% simultaneously.

(2) As the main ingredients, by weight %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:71.5\*\*2% and MnO:22.5\*\*2%, have the presentation of ZnO:6.0\*\*2%\*\*, and as a trace element, SiO<sub>2</sub>: 0.005-0.100%, CaO : 0.010 to 0.500%, TiO<sub>2</sub>: 0.010-0.500%, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.005-0.100%, . Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.005-0.100% was included simultaneously. More than density 4.8 g/cm<sup>3</sup> 520 or more mT of saturation magnetic flux densities, A loss value in 170 or less mT of residual magnetic flux densities, magnetic flux density 200mT, and frequency of 100 kHz Below 300 kW/m<sup>3</sup>. In a loss value in magnetic flux density 50mT and frequency of 500 kHz, composition difference the surface and inside below 70 kW/m<sup>3</sup> and ZnO is 0.5 or less % of the weight of a low-loss Mn-Zn ferrite magnetic material.

(3) As the main ingredients, by weight %, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:71.5\*\*2% and MnO:22.5\*\*2%, have the presentation of ZnO:6.0\*\*2%\*\*, and as a trace element, SiO<sub>2</sub>: 0.005-0.100%, CaO : 0.010 to 0.500%, TiO<sub>2</sub>: 0.010-0.500%, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.005-0.100%, By using Mn-Zn ferrite precursor powder which contained Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.005-0.100% simultaneously, More than density 4.8 g/cm<sup>3</sup> 520 or more mT of saturation magnetic flux densities, A loss value in frequency of 100 kHz by 170 or less mT of residual magnetic flux densities, and magnetic flux density 200mT Below 300 kW/m<sup>3</sup>. Below as for 70 kW/m<sup>3</sup>, composition difference the surface and inside

ZnO was acquired for a loss value in frequency of 500 kHz by magnetic flux density 50mT, 0.5 or less % of the weight of a low-loss Mn-Zn ferrite magnetic material was obtained by calcination with a calcination temperature of 800-1200 \*\*, and calcination of 1100 \*\* or less was enabled.

[0010]The range of the above-mentioned ingredient was determined for the following reason. That is, since magnetic properties low-loss in Mn-Zn ferrite original would be lost if it separates from this, the range of principal component composition was limited. therefore, if an effect of this invention is restricted to the ability to only calcinate [ that it is as high-density as more than  $4.8 \text{ g/cm}^3$ , that composition difference the surface and inside ZnO is 0.5 or less % of the weight, and ] at 800-1200 \*\*, The range of principal component composition will be weight %, and will be MnO:10-50%, ZnO:3-40%, and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :10-87%.

[0011]A loss by 500 kHz got worse and the range of  $\text{SiO}_2$  and CaO became more than  $300 \text{ kW/m}^3$ , and above the above-mentioned upper limit, since it was the same and a loss value became high by generating of unusual grain growth, it was limited below at the above-mentioned lower limit. If  $\text{TiO}_2$  separates from a mentioned range, a loss by 500 kHz becomes aggravation and more than  $300 \text{ kW/m}^3$ , above the above-mentioned upper limit, unusual grain growth will arise, similarly a loss value will get worse, and a crack will enter rarely below at a lower limit for internal stress.

[0012]The range of  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , In a presentation below the above-mentioned lower limit, if 800-1200 \*\* calcination is performed, As for all, below sintered density  $4.8 \text{ g/cm}^3$  became, and above the above-mentioned upper limit, 520 or more mT was not obtained, but a hole remained in a crystal grain, and since 500 kHz of both of the losses became high, 100 kHz of saturation magnetic flux densities were also defined in this way. An additive of these  $\text{SiO(s)}_2$ , CaO,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  separates from a mentioned range from at least one kind, or, If missing, in order to make sintered density more than  $4.8 \text{ g/cm}^3$ , calcination at not less than 1200 \*\* is needed, and since evaporation of Zn increases inevitably, composition difference the surface and inside ZnO will be 0.5 % of the weight or more.

[0013]A low-loss Mn-Zn ferrite magnetic material of this invention is obtained by calcinating from 5 hours at 800-1200 \*\* for 15 hours, and changes an oxygen density of atmosphere according to calcination temperature in the case of calcination.

[0014]

[Function]As for the loss value in 500 kHz and 50mT, by this invention, the loss value in 100 kHz and 200mT was acquired by a  $300 \text{ kW/m}^3$  less or equal and coincidence below for  $70 \text{ kW/m}^3$ . Incidentally 100 kHz of the low-loss material of the record level marketed now and the official announcement value of 200mT are  $410 \text{ kW/m}^3$  (100 \*\*), and 500 kHz of the material of a record level and the official announcement value of 50mT are  $80 \text{ kW/m}^3$  (100 \*\*) as high frequency low-loss material.

[0015]By this invention, with the conventional material, the sintered density which is below  $4.8 \text{ g/cm}^3$  became more than  $4.8 \text{ g/cm}^3$ , therefore the saturation magnetic flux density which is usually 510 or less mT was set to 520 or more mT. When a residual magnetic flux density is also set to 170 or less mT, is actually carried in a power supply and is used as a transformer, the difference of the saturation magnetic flux density and the residual magnetic flux density used as the working range can be enlarged.

[0016]The place where the conventional material Mn-Zn ferrite magnetic material is sintered in a 1250-1350 \*\* temperature requirement as for the Mn-Zn ferrite magnetic material of this invention, Calcination in an 800-1200 \*\* temperature requirement is possible, consumption of a heat-resistant furnace material can be reduced, and an amount of energy required in order to maintain the temperature of a furnace can be reduced substantially. Since it is low temperature baking, by the calcinating method, a place with 0.5 % of the weight or more of composition differences of the surface of a Mn-Zn ferrite magnetic material, and internal ZnO, this invention is stopped to 0.5 or less % of the weight, and there is little evaporation of Zn leading to degradation of magnetic properties, and it can usually apply it to high permeability materials etc.

[0017]

[Example]Hereafter, the characteristic of the low-loss Mn-Zn ferrite magnetic material by this invention and the details of a process are explained.

Example 1: A total of 500g weighing of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  and the ZnO was carried out, and it mixed with the ball mill simultaneously with the pure water 500g so that  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  would be 71.0 % of the weight, MnO would be 23.0 % of the weight and ZnO might serve as 6.0% of the weight of a presentation. Dry this powder, carry out temporary quenching in 800 \*\* and 2 hours, and  $\text{SiO}_2$  0.050 % of the weight, By CaO conversion,  $\text{V}_2\text{O}_5$  was added for  $\text{TiO}_2$  0.400% of the weight 0.200% of the weight, 0.050 % of the weight was added for  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0.040% of the weight, and preferential grinding of the  $\text{CaCO}_3$  was again carried out with the ball mill.

[0018]PVA (poly vinyl alcohol) was added to the obtained powder 1% of the weight, the agglomerated powder prepared so that moisture might be 3.0\*\*0.5% was made, and press forming was carried out to ring shape the outer diameter of 25 mm, 16 mm in inside diameter, and 6 mm in height by pressure 2.5 ton/cm<sup>3</sup>. Temperature up of this Plastic solid was carried out by 5 \*\* / hr to 500 \*\*, and temperature up was carried out by 100 \*\* / hr to 1100 \*\*. Nitrogen gas was mixed in air at 800 \*\* on the way, and it switched to the atmosphere of 0.74% of the oxygen density. The temperature was lowered by 150 \*\* / hr to 500 \*\*, having held for 5 hours and controlling an oxygen density, after amounting to 1100 \*\*, and furnace cooling was carried out after it.

[0019]Thus, the place which coiled two four-turn leads at a time around the obtained ring shape core, and measured the loss value with the B-H analyzer (made by Iwasaki communication incorporated company), It was 50 kW/m<sup>3</sup> (80 \*\*) in 280 kW/m<sup>3</sup> (80 \*\*), 500 kHz, and 50mT at 100 kHz and 200mT. When the saturation magnetic flux density in applied magnetic field 800 A/m and a residual magnetic flux density were measured at the room temperature of 25 \*\*, they were 529mT and 149mT, respectively. In 100 \*\*, they were 410mT and 60mT, respectively. The result of the density measurement by the Archimedes method was 4.93 g/cm<sup>3</sup>.

Example 2: Temperature up of the Plastic solid produced like Example 1 was carried out by 5 \*\* / hr to 500 \*\*, and temperature up was carried out by 100 \*\* / hr to 800 \*\*. Atmosphere was switched at 800 \*\* and it held for 15 hours, and the temperature was lowered by 150 \*\* / hr to 500 \*\*, controlling an oxygen density, and furnace cooling was carried out after it.

[0020]Thus, when the loss value of the obtained ring shape core was measured, it was 39 kW/m<sup>3</sup> (80 \*\*) in

295 kW/m<sup>3</sup> (80 \*\*), 500 kHz, and 50mT at 100 kHz and 200mT. When the saturation magnetic flux density in applied magnetic field 800 A/m and a residual magnetic flux density were measured at the room temperature of 25 \*\*, they were 522mT and 168mT, respectively. In 100 \*\*, they were 400mT and 65mT, respectively. The result of the density measurement by the Archimedes method was 4.87 g/cm<sup>3</sup>.

Example 3: In order to investigate the composition difference of Zn the surface and inside the calcinated Mn-Zn ferrite magnetic material, when the section of the ring shape core of Example 1 and Example 2 was ground and the presentation of near the surface and the central part was investigated by XPS, the result of Table 1 was obtained.

[0021]

[Table 1]

	表面の組成（重量％）			内部の組成（重量％）			表面と内部の ZnO の組成の 差（重量％）
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	ZnO	
実施例 1	71.7	22.6	5.7	71.5	22.3	6.2	0.5
実施例 2	71.6	22.5	5.9	71.6	22.4	6.0	0.1
実施例 3	68.5	20.3	11.2	68.5	20.3	11.2	0.1
比較例 1	72.0	22.7	5.3	71.6	22.3	6.1	0.8

[0022]In Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO the comparative example 1 71.0% of the weight 23.0 % of the weight, It is a Mn-Zn ferrite magnetic material by the conventional method of having calcinated the Plastic solid acquired like Example 1 in which ZnO has 6.0 % of the weight as the main ingredients, and SiO<sub>2</sub> is included 0.015% of the weight, and it contains 0.065 % of the weight for CaO as a minute amount additive at 1300 \*\*. Example 3 differs in principal component composition in Example 1, and is when a trace element is the same as Example 1.

[0023]By the comparative example 1, there is 0.8% of the weight or more of a difference to the composition difference of near the surface and the central part of ZnO being 0.5 or less % of the weight in Example 1 by this invention, and Example 2. Although the comparative example 15 describes magnetic properties, it turns out that Example 1 has little evaporation of Zn if the trace element of this invention is added and it calcinates at low temperature also by Example 3 of different principal component composition.

Example 4 - Example 8: Example 4 when calcination temperature is changed - Example 8 were shown in Table 2.

[0024]

[Table 2]

	焼成温度 (°C)	焼成時間 (h r)	飽和磁束 密度 $B_s$ (mT)	残留磁束 密度 $B_r$ (mT)	損失値(kW/m <sup>3</sup> )		密度 g/cm <sup>3</sup>
					100kHz 200mT	500kHz 50mT	
実施例 4	800	15.0	521	168	295	30	4.87
実施例 5	900	10.0	522	160	289	38	4.88
実施例 6	1000	8.0	525	155	285	42	4.90
実施例 7	1100	5.0	529	149	280	50	4.93
実施例 8	1200	4.0	530	120	275	55	4.95
比較例 2	800	15.0	250	80	990	230	3.90
比較例 3	900	10.0	300	93	880	280	3.95
比較例 4	1000	8.0	430	142	750	380	4.10
比較例 5	1100	5.0	460	143	690	490	4.20
比較例 6	1200	4.0	490	150	410	520	4.77

[0025]The calcinated Plastic solid used the same thing as Example 1. In the example by this invention, even if calcination temperature is low, sufficient magnetic properties and density are obtained. Although the comparative example 2 - the comparative example 6 at the time of changing calcination temperature were similarly shown in Table 2 about the Plastic solid of the comparative example 1, density sufficient below 1200 \*\* and required magnetic properties were not acquired.

Example 9 - Example 20: The result of Example 9 at the time of changing the quantity of a trace element - Example 20 is shown in Table 3.

[0026]

[Table 3]



	添加物 重量%					飽和 磁束 密度 mT	殘留 磁束 密度 mT	損失值(kW/m <sup>3</sup> )		密度 g/cm <sup>3</sup>
	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			100kHz 200mT	500kHz 50mT	
実施例 9	0.005	0.010	0.010	0.006	0.005	525 528	153 152	295 293	37 55	4.85 4.94
実施例10	0.100	0.500	0.498	0.100	0.099	526 528	155 152	295 286	35 55	4.86 4.93
実施例11	0.025	0.120	0.185	0.012	0.100	527 529	153 151	292 289	45 55	4.83 4.92
実施例12	0.024	0.110	0.190	0.012	0.005	520 521	158 153	288 282	35 56	4.82 4.93
実施例13	0.025	0.100	0.190	0.100	0.022	522 527	167 154	296 292	45 63	4.88 4.91
実施例14	0.026	0.110	0.189	0.005	0.023	525 529	165 155	297 294	45 68	4.87 4.93
実施例15	0.024	0.110	0.500	0.012	0.022	524 528	154 152	292 289	33 69	4.88 4.94
実施例16	0.025	0.120	0.010	0.013	0.022	523 527	165 160	294 286	42 69	4.89 4.92
実施例17	0.026	0.500	0.190	0.012	0.021	521 529	152 145	294 286	55 62	4.81 4.91
実施例18	0.025	0.010	0.188	0.011	0.022	521 528	152 155	295 288	43 45	4.83 4.89
実施例19	0.100	0.110	0.190	0.012	0.021	522 526	151 165	293 296	43 64	4.81 4.91
実施例20	0.005	0.110	0.190	0.012	0.022	523 527	156 165	285 286	35 57	4.82 4.89

[0027]Principal component composition is the same as that of Example 1. That the column of the magnetic properties in Table 3 and the column of density have 2 numerical values is a case where the lower berth calcinates at 1100 \*\* like Example 1.

It is a case where the upper row calcinates at 800 \*\* like Example 2.

Both Example 10 - Example 20 have the magnetic properties and density of this invention. On the other hand, when it is the comparative example 7 - the comparative example 13 which the trace element shown in Table 4 lacked, the magnetic properties and density of this invention are not obtained.

[0028]

[Table 4]

	添加物 重量%					飽和 磁束 密度 m T	残留 磁束 密度 m T	損失値(kW/m <sup>3</sup> )		密度 g/cm <sup>3</sup>
	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			100kHz 200mT	500kHz 50mT	
比較例 7	0	0.110	0.189	0.013	0.023	243 470	86 153	995 870	530 1420	4.2 4.7
比較例 8	0.025	0	0.190	0.012	0.022	240 465	95 133	890 970	630 1210	4.1 4.8
比較例 9	0.024	0.110	0	0.012	0.023	230 475	95 173	880 870	670 1320	4.1 4.6
比較例10	0.025	0.110	0.180	0	0.021	190 435	46 145	495 422	130 195	3.3 4.5
比較例11	0.024	0.120	0.200	0.010	0	198 465	45 145	495 482	110 195	3.4 4.6
比較例12	0	0	0.170	0.011	0.020	250 460	80 143	990 770	430 1120	3.8 4.6
比較例13	0.023	0.100	0	0	0	240 465	80 145	995 472	230 695	3.9 4.7

[0029]Example 21 - Example 32: Trace doses of trace elements to Example 1 are added, and the result about Example 21 at the time of changing principal component composition - Example 32 is shown in Table 5.

[0030]

[Table 5]

	主成分組成 重量%			飽和 磁束 密度 mT	殘留 磁束 密度 mT	損失值(kW/m <sup>3</sup> )		密度 g/cm <sup>3</sup>
	Fe, O <sub>2</sub>	MnO	ZnO			100kHz 200mT	500kHz 50mT	
實施例21	73.5	20.5	6.0	522 529	152 153	294 295	36 56	4.85 4.93
實施例22	73.4	22.5	4.1	522 527	154 152	291 284	34 58	4.81 4.95
實施例23	73.5	21.6	4.9	521 523	152 151	290 288	43 59	4.82 4.92
實施例24	69.7	24.3	6.0	521 522	154 153	285 281	34 60	4.82 4.91
實施例25	69.6	22.5	7.9	521 528	169 150	294 290	45 63	4.87 4.95
實施例26	69.4	23.4	7.2	524 528	168 154	299 292	42 69	4.87 4.94
實施例27	71.0	24.7	4.3	523 529	156 151	291 285	47 69	4.88 4.92
實施例28	70.8	24.3	4.9	521 526	163 165	294 286	42 68	4.89 4.91
實施例29	71.4	20.6	8.0	522 528	150 147	292 287	55 63	4.84 4.93
實施例30	72.5	20.4	7.1	522 527	151 154	296 289	37 58	4.86 4.89
實施例31	70.6	21.6	7.8	521 525	156 168	292 297	43 64	4.81 4.91
實施例32	72.5	23.5	4.0	522 528	154 167	283 288	35 57	4.82 4.89
比較例14	68.6	20.3	11.1	430 465	168 147	475 460	180 595	4.83 4.88

[0031]When principal component composition is within the limits of this invention, the Mn-Zn ferrite magnetic material with high magnetic flux density and high density with a small loss with a low residual magnetic flux density is obtained. On the other hand, in the comparative example 14 from which principal component composition separated from the range of this invention, although sintered density is obtained, magnetic properties are getting worse.

Example 33 - Example 37: Example 33 - Example 37 which changed principal component composition in the range of the 3rd invention were performed. All trace elements added only the same quantity as Example 1. The result of having investigated the density of the obtained baking body and the composition difference the surface and inside Zn is shown in Table 6.

[0032]

[Table 6]

	表面の組成 (重量%)			内部の組成 (重量%)			表面と内部の ZnO の組成の 差 (重量%)	密度 g/cm <sup>3</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	ZnO		
実施例33	87.1	9.8	3.1	87.0	9.8	3.2	0.1	4.88
	86.9	10.1	3.0	87.1	10.0	2.9	0.1	4.92
実施例34	50.2	10.3	39.5	50.0	10.2	39.8	0.3	4.83
	50.3	10.2	39.5	50.1	10.0	39.9	0.4	4.91
実施例35	10.0	50.1	39.9	9.9	49.9	40.2	0.3	4.88
	10.3	50.1	39.6	10.2	49.8	40.0	0.4	4.93
実施例36	47.1	50.1	2.8	47.1	50.0	2.9	0.1	4.83
	46.9	50.1	3.0	47.0	49.9	3.1	0.1	4.93
実施例37	49.9	25.1	25.0	49.9	24.9	25.2	0.2	4.86
	50.2	25.1	24.7	49.8	25.2	25.0	0.3	4.91

[0033] That 2 numerical values are shown in this table 6 is a case where the lower berth calcinates at 1100 \*\* like Example 1.

It is a case where the upper row calcinates at 800 \*\* like Example 2.

This result shows that the composition difference the surface and inside ZnO is acquired for 0.5 or less % of the weight of a Mn-Zn ferrite magnetic material within the limits of the principal component composition of the 3rd invention as for more than density 4.8 g/cm<sup>3</sup>.

[0034]

[Effect of the Invention] By this invention, the loss at - with a frequency domain of 100 kHz 500 kHz could be reduced conventionally, and the low-loss Mn-Zn ferrite magnetic material with a low residual magnetic flux density with large saturation magnetic flux density was able to be provided. It made it possible to obtain high sintered density also in calcination of 1200 \*\* or less, and it became possible to provide the Mn-Zn ferrite magnetic material which was excellent in magnetic properties with little evaporation of Zn by low temperature baking.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-290926

(43)公開日 平成 6 年(1994)10月18日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/34		B		
C 0 1 G 49/00		B		
C 0 4 B 35/38		Z		

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平5-74302	(71)出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 3 月31日	(72)発明者	佐々木 教真 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
		(72)発明者	伊藤 薫 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
		(72)発明者	大橋 渡 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 宇井 正一 (外 4 名)

(54)【発明の名称】 M n - Z n フェライト磁性材料

(57)【要約】

【目的】 スイッチング電源などのトランス、インダクタなどに使用される低温で焼成可能な高密度の Z n の蒸発の少ない低損失 M n - Z n フェライト磁性材料を提供することを目的とする。

【構成】 主成分組成が、F e<sub>2</sub> O<sub>3</sub> : 1 0 ~ 8 7 重量%、M n O : 1 0 ~ 5 0 重量%、Z n O : 3 ~ 4 0 重量%である M n - Z n フェライト磁性材料原料粉に、S i O<sub>2</sub> : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 0 0 重量%、C a O : 0 . 0 1 0 ~ 0 . 5 0 0 重量%、T i O<sub>2</sub> : 0 . 0 1 0 ~ 0 . 5 0 0 重量%、V<sub>2</sub> O<sub>5</sub> : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 0 0 重量%、N b<sub>2</sub> O<sub>5</sub> : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 0 0 重量%を同時に添加、8 0 0 ~ 1 2 0 0 °C の温度範囲で焼成密度 4 . 8 g / c m<sup>3</sup> 以上の焼結体が得られ、焼成コストを大幅に低減する低損失 M n - Z n フェライト磁性材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主成分として、重量％で、 $\text{MnO}$ ：10～50％、 $\text{ZnO}$ ：3～40％、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ：10～87％、の組成を持ち、微量元素として、 $\text{SiO}_2$ ：0.005～0.100％、 $\text{CaO}$ ：0.010～0.500％、 $\text{TiO}_2$ ：0.010～0.500％、 $\text{V}_2\text{O}_5$ ：0.005～0.100％、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ：0.005～0.100％、を同時に含んだ、密度4.8g/cm<sup>3</sup>以上、表面と内部での $\text{ZnO}$ の組成差が0.5重量％以下であることを特徴とする $\text{Mn-Zn}$ フェライト磁性材料。

【請求項2】 前記主成分組成を、重量％で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ：71.5±2％

$\text{MnO}$ ：22.5±2％

$\text{ZnO}$ ：6.0±2％

とした、密度4.8g/cm<sup>3</sup>以上、飽和磁束密度520mT以上、残留磁束密度170mT以下、磁束密度200mT、周波数100kHzでの損失値が300kW/m<sup>3</sup>以下、磁束密度50mT、周波数500kHzでの損失値が70kW/m<sup>3</sup>以下である請求項1記載の低損失 $\text{Mn-Zn}$ フェライト磁性材料。

【請求項3】 重量％で、 $\text{MnO}$ ：10～50％、 $\text{ZnO}$ ：3～40％、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ：10～87％、からなる $\text{Mn-Zn}$ フェライト原料粉に、 $\text{SiO}_2$ ：0.005～0.100％、 $\text{CaO}$ ：0.010～0.500％、 $\text{TiO}_2$ ：0.010～0.500％、 $\text{V}_2\text{O}_5$ ：0.005～0.100％、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ：0.005～0.100％、を添加物として同時に加えることにより、焼成温度800～1200℃で、密度4.8g/cm<sup>3</sup>以上、表面と内部での $\text{ZnO}$ の組成差が0.5重量％以下の $\text{Mn-Zn}$ フェライト磁性材料の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、トランスやインダクタなどの磁心材料として使用される低損失 $\text{Mn-Zn}$ フェライト磁性材料およびその製法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化に伴いスイッチング電源の小型軽量化が進んでいる。その背景にはトランスやインダクタなどの磁心材料として使われている低損失 $\text{Mn-Zn}$ フェライト磁性材料の開発がある。低損失 $\text{Mn-Zn}$ フェライト磁性材料としては、特開平3-163803、特開平3-141621、特開平3-248403、特開平4-69905、特開平3-223119、特開平3-254103、特開平2-30660、特開平2-54901、特開平2-54902、特開平2-122603、特開平2-124724、特開平2-183501、特開平2-153501、特開平1-143307、特開平1-259509、特開昭64-79016、特開昭63-62206、特開昭63-255903、特開昭63-260883、特開昭63-14406号公報など多くの公報において開示されている。

【0003】特に特開平3-141612号公報では、B-Hループの飽和磁束密度 $B_s$ /残留磁束密度 $B_r$ が3.0以上、周波数100kHz、磁束密度200mT、温度100℃での損失が450kW/m<sup>3</sup>以下の高周波電源用トランス材料が酸化ニオブの単独添加によって得られている。一方、最近のスイッチング電源の傾向として、そのスイッチング周波数が100kHzから500kHzという高周波へ移行している事実を鑑み、従来の100kHzの損失のみならず500kHzでの損失も低減する必要があることは明らかである。すなわち、このような広い周波数範囲における低損失 $\text{Mn-Zn}$ フェライト磁性材料の開発が必要である。

【0004】ところで、現行の代表的な $\text{Mn-Zn}$ フェライトの製法では、まず原料である酸化鉄 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、酸化マンガン $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、酸化亜鉛 $\text{ZnO}$ を目的にあった磁気特性が得られるような組成比に秤量し、ボールミルにて湿式混合する。次に、得られたスラリーを乾燥し、800℃～1100℃にて仮焼する。再びボールミルにて湿式粉碎した後、ポリビニールアルコールなどのバインダーを加え造粒し、金型に充填、プレスして必要な形状の成形体を得る。

【0005】さて、従来の技術ではこの成形体は、雰囲気酸素濃度をコントロールしながら1250℃～1350℃の高い温度範囲にて焼成されてきた。ところが、このような高い焼成温度のために耐熱炉材の消耗が激しく、また、炉の温度を高温に保つためのエネルギー量も膨大なため、必然的にコストが高くなっているのが現状である。また、焼成温度が高温であると焼成中にフェライト磁心の表面よりZnが蒸発し表面層の組成が変わり、高透磁率が得られないなどの磁気特性の劣化を招く。

【0006】このような高い焼成コストを下げるために、特開昭63-222018号公報などでは $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ の添加物により焼成温度を1150℃まで下げる試みがなされている。また、特開平3-268404号公報では1100℃以上1250℃未満の温度での焼成について述べられている。

【0007】また、Znの蒸発による磁気特性の劣化を防ぐために、焼成体と同一組成のケースを用いたり、酸化亜鉛の成形体を同時に焼成する方法が特開平3-41708号公報に述べられている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、周波数領域100kHz～500kHzにおいて損失の小さい、飽和磁束密度の大きい、残留磁束密度の小さい低損失 $\text{Mn-Zn}$ フェライト磁性材料を提供することにある。また同時に、1200℃以下の焼成に於いても高い焼結密度が得られる事を可能にし、低温焼成によりZnの蒸発の少ない、磁気特性に優れた低損失 $\text{Mn-Zn}$ フェライ

ト磁性材料を得る方法を提供する事にある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するもので、その要旨は、

(1) 主成分として、重量%で、 $\text{MnO}$  : 10~50%、 $\text{ZnO}$  : 3~40%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 10~87%、の組成を持ち、微量元素として、 $\text{SiO}_2$  : 0.005~0.100%、 $\text{CaO}$  : 0.010~0.500%、 $\text{TiO}_2$  : 0.010~0.500%、 $\text{V}_2\text{O}_5$  : 0.005~0.100%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  : 0.005~0.100%、を同時に含んだ、密度4.8g/cm<sup>3</sup>以上、表面と内部での $\text{ZnO}$ の組成差が0.5重量%以下であることを特徴とするMn-Znフェライト磁性材料。

(2) 主成分として、重量%で、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 71.5±2%、 $\text{MnO}$  : 22.5±2%、 $\text{ZnO}$  : 6.0±2%、の組成を持ち、微量元素として、 $\text{SiO}_2$  : 0.005~0.100%、 $\text{CaO}$  : 0.010~0.500%、 $\text{TiO}_2$  : 0.010~0.500%、 $\text{V}_2\text{O}_5$  : 0.005~0.100%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  : 0.005~0.100%、を同時に含んだ、密度4.8g/cm<sup>3</sup>以上、飽和磁束密度520mT以上、残留磁束密度170mT以下、磁束密度200mT、周波数100kHzでの損失値が300kW/m<sup>3</sup>以下、磁束密度50mT、周波数500kHzでの損失値が70kW/m<sup>3</sup>以下、 $\text{ZnO}$ の表面と内部での組成差が0.5重量%以下の低損失Mn-Znフェライト磁性材料。

(3) また、主成分として、重量%で $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 71.5±2%、 $\text{MnO}$  : 22.5±2%、 $\text{ZnO}$  : 6.0±2%、の組成を持ち、微量元素として、 $\text{SiO}_2$  : 0.005~0.100%、 $\text{CaO}$  : 0.010~0.500%、 $\text{TiO}_2$  : 0.010~0.500%、 $\text{V}_2\text{O}_5$  : 0.005~0.100%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  : 0.005~0.100%、を同時に含んだMn-Znフェライト原料粉を使用することにより、密度4.8g/cm<sup>3</sup>以上、飽和磁束密度520mT以上、残留磁束密度170mT以下、磁束密度200mTで周波数100kHzでの損失値が300kW/m<sup>3</sup>以下、磁束密度50mTで周波数500kHzでの損失値が70kW/m<sup>3</sup>以下、 $\text{ZnO}$ の表面と内部での組成差が0.5重量%以下の低損失Mn-Znフェライト磁性材料が、焼成温度800~1200℃の焼成で得られ、1100℃以下の焼成を可能とした。

【0010】上記成分の範囲は次の理由により決定された。即ち、主成分組成の範囲は、これを外れるとMn-Znフェライト本来の低損失な磁気特性が失われるために限定した。従って、本発明の効果を、密度が4.8g/cm<sup>3</sup>以上と高いこと、 $\text{ZnO}$ の表面と内部での組成差が0.5重量%以下であること、800~1200℃で焼成可能なことだけに限れば、主成分組成の範囲は、重量%で、 $\text{MnO}$  : 10~50%、 $\text{ZnO}$  : 3~40%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : 10~87%、となる。

【0011】 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ の範囲は、上記下限値以下では500kHzでの損失が悪化し、300kW/m<sup>3</sup>以上となり、上記上限値以上では異常粒成長の発生により同じく損失値が高くなるために限定した。また、 $\text{TiO}_2$ が上記範囲を外れると、下限値以下では500kHzでの損失が悪化、300kW/m<sup>3</sup>以上となり、上記上限値以上では異常粒成長が生じ、同じく損失値が悪化し、まれには内部応力のため亀裂が入る。

【0012】 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の範囲は、上記下限値以下の組成において、800~1200℃の焼成を行うと、いずれも焼結密度4.8g/cm<sup>3</sup>以下となり、飽和磁束密度も520mT以上が得られず、上記上限値以上では結晶粒内に空孔が残り、100kHz、500kHzどちらの損失も高くなるためこのように定めた。これら $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の添加物が一種類でも上記範囲から外れたり、欠けたりすると焼結密度を4.8g/cm<sup>3</sup>以上とするためには1200℃以上での焼成が必要となり、必然的に $\text{Zn}$ の蒸発が多くなるため $\text{ZnO}$ の表面と内部での組成差が0.5重量%以上になってしまう。

【0013】また、本発明の低損失Mn-Znフェライト磁性材料は、800~1200℃で5時間から15時間焼成することによって得られ、焼成の際には焼成温度に合わせて雰囲気酸素濃度を変えるものである。

【0014】

【作用】本発明により、100kHz、200mTでの損失値が300kW/m<sup>3</sup>以下、また同時に500kHz、50mTでの損失値も70kW/m<sup>3</sup>以下が得られた。ちなみに、現在市販されている最高レベルの低損失材の100kHz、200mTの公表値は410kW/m<sup>3</sup> (100℃)で、高周波低損失材として最高レベルの材料の500kHz、50mTの公表値は80kW/m<sup>3</sup> (100℃)である。

【0015】また、本発明により、従来材では4.8g/cm<sup>3</sup>以下である焼結密度が、4.8g/cm<sup>3</sup>以上となり、そのため通常510mT以下である飽和磁束密度が520mT以上となった。さらに、残留磁束密度も170mT以下となり、実際に電源に搭載されてトランスとして使用される際、その動作範囲となる飽和磁束密度と残留磁束密度との差を大きくすることができる。

【0016】本発明のMn-Znフェライト磁性材料は、従来材Mn-Znフェライト磁性材料が1250~1350℃の温度範囲で焼結されているところ、800~1200℃の温度範囲での焼成が可能であり、耐熱炉材の消耗を削減でき、炉の温度を維持するために必要なエネルギー量を大幅に削減できる。また、本発明は低温焼成であるため、通常焼成法ではMn-Znフェライト磁性材料の表面と内部の $\text{ZnO}$ の組成差が0.5重量%以上あるところ、0.5重量%以下に抑えられ、磁気特性の劣化の原因となる $\text{Zn}$ の蒸発が少なく、高透磁率材

料などにも応用できる。

【0017】

【実施例】以下、本発明による低損失Mn-Znフェライト磁性材料の特性および製法の詳細について説明する。

実施例1:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が71.0重量%、 $\text{MnO}$ が23.0重量%、 $\text{ZnO}$ が6.0重量%の組成となるように、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ZnO}$ を合計500g秤量し、純水500gと同時にボールミルにて混合した。この粉を乾燥し、800℃、2時間で仮焼し、 $\text{SiO}_2$ を0.050重量%、 $\text{CaCO}_3$ を $\text{CaO}$ 換算で0.200重量%、 $\text{TiO}_2$ を0.400重量%、 $\text{V}_2\text{O}_5$ を0.040重量%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を0.050重量%を加え、再びボールミルにて混合粉碎した。

【0018】得られた粉にPVA（ポリビニールアルコール）を1重量%加え、水分が3.0±0.5%になるように調製した造粒粉を作り、外径25mm、内径16mm、高さ6mmのリング状に圧力2.5 ton/cm<sup>2</sup>でプレス成形した。この成形体を500℃まで5℃/hrで昇温し、1100℃まで100℃/hrで昇温した。途中800℃で空気に窒素ガスを混入し、酸素濃度0.74%の雰囲気にて切り換えた。1100℃に達した後5時間保持し、酸素濃度を制御しながら500℃まで150℃/hrで降温し、それ以後は炉冷した。

【0019】このようにして得たリング状コアに導線2本を4ターンずつ巻き、B-Hアナライザー（岩崎通信株式会社製）により損失値を測定したところ、100kHz、200mTで280kW/m<sup>3</sup>（80℃）、500kHz \*

\*、50mTで50kW/m<sup>3</sup>（80℃）であった。また、室温25℃で印加磁界800A/mにおける飽和磁束密度、残留磁束密度を測定したところ、それぞれ529mT、149mTであった。100℃では、それぞれ410mT、60mTであった。アルキメデス法による密度測定の結果は4.93g/cm<sup>3</sup>であった。

実施例2: 実施例1と同様にして作製した成形体を500℃まで5℃/hrで昇温し、800℃まで100℃/hrで昇温した。800℃で雰囲気切り換え、15時間保持し、酸素濃度を制御しながら500℃まで150℃/hrで降温し、それ以後は炉冷した。

【0020】このようにして得たリング状コアの損失値を測定したところ、100kHz、200mTで295kW/m<sup>3</sup>（80℃）、500kHz、50mTで39kW/m<sup>3</sup>（80℃）であった。また、室温25℃で印加磁界800A/mにおける飽和磁束密度、残留磁束密度を測定したところ、それぞれ522mT、168mTであった。100℃では、それぞれ400mT、65mTであった。さらに、アルキメデス法による密度測定の結果は4.87g/cm<sup>3</sup>であった。

実施例3: 焼成したMn-Znフェライト磁性材料の表面と内部でのZnの組成差を調べるため、実施例1、実施例2のリング状コアの断面を研磨し、XPSにより表面付近と中心部の組成を調べたところ、表1の結果を得た。

【0021】

【表1】

	表面の組成 (重量%)			内部の組成 (重量%)			表面と内部のZnの組成の差 (重量%)
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	ZnO	
実施例1	71.7	22.6	5.7	71.5	22.3	6.2	0.5
実施例2	71.6	22.5	5.9	71.6	22.4	6.0	0.1
実施例3	68.5	20.3	11.2	68.5	20.3	11.2	0.1
比較例1	72.0	22.7	5.3	71.6	22.3	6.1	0.8

【0022】比較例1は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が71.0重量%、 $\text{MnO}$ が23.0重量%、 $\text{ZnO}$ が6.0重量%を主成分として持ち、微量添加物として $\text{SiO}_2$ を0.015重量%、 $\text{CaO}$ を0.065重量%を含む実施例1と同様にして得た成形体を1300℃で焼成した従来の方法によるMn-Znフェライト磁性材料である。また、実施例3は、主成分組成が実施例1とは異なり、微量元素が実施例1と同じ場合である。

【0023】本発明による実施例1、実施例2では、ZnOの表面付近と中心部の組成差は0.5重量%以下で※

40※あるのに対し、比較例1では0.8重量%以上の差がある。また、磁気特性については比較例15で述べるが、実施例1とは異なる主成分組成の実施例3でも本発明の微量元素を添加し、低温で焼成すれば、Znの蒸発が少ないことがわかる。

実施例4～実施例8: 焼成温度を変えたときの実施例4～実施例8について表2に示した。

【0024】

【表2】



	焼成温度 (°C)	焼成時間 (h r)	飽和磁束 密度 $B_s$ (mT)	残留磁束 密度 $B_r$ (mT)	損失値 (kW/m <sup>3</sup> )		密度 g/cm <sup>3</sup>
					100kHz 200mT	500kHz 50mT	
実施例 4	800	15.0	521	168	295	30	4.87
実施例 5	900	10.0	522	160	289	38	4.88
実施例 6	1000	8.0	525	155	285	42	4.90
実施例 7	1100	5.0	529	149	280	50	4.93
実施例 8	1200	4.0	530	120	275	55	4.95
比較例 2	800	15.0	250	80	990	230	3.90
比較例 3	900	10.0	300	93	880	280	3.95
比較例 4	1000	8.0	430	142	750	380	4.10
比較例 5	1100	5.0	460	143	690	490	4.20
比較例 6	1200	4.0	490	150	410	520	4.77

【0025】焼成した成形体は実施例1と同様のものを用いた。本発明による実施例では焼成温度が低くても十分な磁気特性と密度が得られている。また、比較例1の成形体について、焼成温度を変えた場合の比較例2～比較例6を同じく表2に示したが、1200℃以下では充\*

\* 分な密度と必要な磁気特性が得られなかった。

実施例9～実施例20：微量元素の量を変えた場合の実  
20 施例9～実施例20の結果を表3に示す。

【0026】

【表3】

	添加物 重量%					飽和 磁束 密度 mT	残留 磁束 密度 mT	損失値 (kW/m <sup>3</sup> )		密度 g/cm <sup>3</sup>
	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			100kHz 200mT	500kHz 50mT	
実施例 9	0.005	0.010	0.010	0.006	0.005	525 528	153 152	295 293	37 55	4.85 4.94
実施例10	0.100	0.500	0.498	0.100	0.099	526 528	155 152	295 286	35 55	4.86 4.93
実施例11	0.025	0.120	0.185	0.012	0.100	527 529	153 151	292 289	45 55	4.83 4.92
実施例12	0.024	0.110	0.190	0.012	0.005	520 521	158 153	288 282	35 56	4.82 4.93
実施例13	0.025	0.100	0.190	0.100	0.022	522 527	167 154	296 292	45 63	4.88 4.91
実施例14	0.026	0.110	0.189	0.005	0.023	525 529	165 155	297 294	45 68	4.87 4.93
実施例15	0.024	0.110	0.500	0.012	0.022	524 528	154 152	292 289	33 69	4.88 4.94
実施例16	0.025	0.120	0.010	0.013	0.022	523 527	165 160	294 286	42 69	4.89 4.92
実施例17	0.026	0.500	0.190	0.012	0.021	521 529	152 145	294 286	55 62	4.81 4.91
実施例18	0.025	0.010	0.188	0.011	0.022	521 528	152 155	295 288	43 45	4.83 4.89
実施例19	0.100	0.110	0.190	0.012	0.021	522 526	151 165	293 296	43 64	4.81 4.91
実施例20	0.005	0.110	0.190	0.012	0.022	523 527	156 165	285 286	35 57	4.82 4.89

【0027】主成分組成は実施例1と同様である。また、表3中の磁気特性の欄と密度の欄に2つ数値があるのは、下段が実施例1と同じように1100℃で焼成し※50

※た場合であり、上段が実施例2と同様に800℃で焼成した場合である。実施例10～実施例20のいずれも本発明の磁気特性と密度を有している。これに対して、表

4に示す微量元素が欠けた比較例7～比較例13の場合 ※【0028】

には、本発明の磁気特性と密度が得られていない。 ※ 【表4】

	添加物 重量%					飽和 磁束 密度 mT	残留 磁束 密度 mT	損失値(kW/m <sup>3</sup> )		密度 g/cm <sup>3</sup>
	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			100kHz 200mT	500kHz 50mT	
比較例 7	0	0.110	0.189	0.013	0.023	243 470	86 153	995 870	530 1420	4.2 4.7
比較例 8	0.025	0	0.190	0.012	0.022	240 465	95 133	890 970	630 1210	4.1 4.8
比較例 9	0.024	0.110	0	0.012	0.023	230 475	95 173	880 870	670 1320	4.1 4.6
比較例10	0.025	0.110	0.180	0	0.021	190 435	46 145	495 422	130 195	3.3 4.5
比較例11	0.024	0.120	0.200	0.010	0	198 465	45 145	495 482	110 195	3.4 4.6
比較例12	0	0	0.170	0.011	0.020	250 460	80 143	990 770	430 1120	3.8 4.6
比較例13	0.023	0.100	0	0	0	240 465	80 145	995 472	230 695	3.9 4.7

【0029】実施例21～実施例32：実施例1と同量 ※【0030】

の微量元素を添加し、主成分組成を変えた場合の実施例 ※ 【表5】

21～実施例32についての結果を表5に示す。 ※

	主成分組成 重量%			飽和 磁束 密度 mT	残留 磁束 密度 mT	損失値(kW/m <sup>3</sup> )		密度 g/cm <sup>3</sup>
	Fe, O <sub>2</sub>	MnO	ZnO			100kHz 200mT	500kHz 50mT	
実施例21	73.5	20.5	6.0	522 529	152 153	294 295	36 56	4.85 4.93
実施例22	73.4	22.5	4.1	522 527	154 152	291 284	34 58	4.81 4.95
実施例23	73.5	21.6	4.9	521 523	152 151	290 288	43 59	4.82 4.92
実施例24	69.7	24.3	6.0	521 522	154 153	285 281	34 60	4.82 4.91
実施例25	69.6	22.5	7.9	521 528	160 150	294 290	45 63	4.87 4.95
実施例26	69.4	23.4	7.2	524 528	168 154	299 292	42 69	4.87 4.94
実施例27	71.0	24.7	4.3	523 529	156 151	291 285	47 69	4.88 4.92
実施例28	70.8	24.3	4.9	521 526	163 165	294 286	42 68	4.89 4.91
実施例29	71.4	20.6	8.0	522 528	150 147	292 287	55 63	4.84 4.93
実施例30	72.5	20.4	7.1	522 527	151 154	296 289	37 58	4.86 4.89
実施例31	70.6	21.6	7.8	521 525	156 168	292 297	43 64	4.81 4.91
実施例32	72.5	23.5	4.0	522 528	154 167	283 288	35 57	4.82 4.89
比較例14	68.6	20.3	11.1	430 465	168 147	475 460	180 595	4.83 4.88

【0031】主成分組成が本発明の範囲内に有る場合には、磁束密度が高く、残留磁束密度の小さい、損失の小さい、密度の高いMn-Znフェライト磁性材料が得られている。これに対して主成分組成が本発明の範囲から外れた比較例14では、焼結密度は得られているが、磁気特性が悪化している。

実施例33～実施例37：主成分組成を第3の発明の範\*

30 \* 囲で変えた実施例33～実施例37を行った。微量元素はすべて実施例1と同じ量だけ添加した。得られた焼成体の密度ならびにZnの表面と内部での組成差を調べた結果を表6に示す。

【0032】

【表6】

	表面の組成 (重量%)			内部の組成 (重量%)			表面と内部の ZnO の組成の 差 (重量%)	密度 g/cm <sup>3</sup>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	ZnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	ZnO		
実施例33	87.1	9.8	3.1	87.0	9.8	3.2	0.1	4.88
	86.9	10.1	3.0	87.1	10.0	2.9	0.1	4.92
実施例34	50.2	10.3	39.5	50.0	10.2	39.8	0.3	4.83
	50.3	10.2	39.5	50.1	10.0	39.9	0.4	4.91
実施例35	10.0	50.1	39.9	9.9	49.9	40.2	0.3	4.88
	10.3	50.1	39.6	10.2	49.8	40.0	0.4	4.93
実施例36	47.1	50.1	2.8	47.1	50.0	2.9	0.1	4.83
	46.9	50.1	3.0	47.0	49.9	3.1	0.1	4.93
実施例37	49.9	25.1	25.0	49.9	24.9	25.2	0.2	4.86
	50.2	25.1	24.7	49.8	25.2	25.0	0.3	4.91

【0033】この表6に2つ数値があるのは、下段が実施例1と同じように1100℃で焼成した場合であり、上段が実施例2と同様に800℃で焼成した場合である。この結果から第3の発明の主成分組成の範囲内で、密度4.8g/cm<sup>3</sup>以上、ZnOの表面と内部での組成差が0.5重量%以下のMn-Znフェライト磁性材料が得られることがわかる。

【0034】

\*【発明の効果】本発明により、周波数領域100kHz～500kHz においての損失を従来より低減することができ、飽和磁束密度の大きい、残留磁束密度の小さい低損失Mn-Znフェライト磁性材料を提供することが出来た。また、1200℃以下の焼成に於いても高い焼結密度が得られる事を可能にし、低温焼成によりZnの蒸発の少ない、磁気特性に優れたMn-Znフェライト磁性材料を提供する事が可能となった。